

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-048616

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl. C01G 3/00
C01G 1/00
C23C 18/12
H01B 12/06
H01B 13/00

(21)Application number : 07-199442

(71)Applicant : NATL RES INST FOR METALS
SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE
CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1995

(72)Inventor : KUMAKURA HIROAKI
TOGANO KAZUMASA
HASEGAWA TAKAYO
NAKAMOTO TAKAO

(54) OXIDE SUPERCONDUCTIVE FILM USING ORIENTED SUBSTRATE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily obtain an oxide superconductive film excellent in orientation and excellent in superconductive characteristics such as a critical electric current density by forming an oxide superconductive film on a metal substrate having in-plane orientation.

SOLUTION: A metal member is rolled in a draft of $\geq 75\%$ to produce the recrystallized metal substrate having a strongly threedimensionally oriented aggregate tissue. On the metal substrate, a film comprising an oxide superconductor precursor consisting mainly of an organic acid salt or an organic metal compound composing the oxide superconductor is formed. The film is thermally treated under a low oxygen fractional pressure of $\geq 10^{-1}$ atm to thermally decompose the precursor, thus forming the oxide superconductive film on the metal substrate.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9—48616

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 2 月18日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	技術表示箇所
C 0 1 G	3/00	Z A A	F 1
	1/00		C 0 1 G
C 2 3 C	18/12	Z A A	3/00
H 0 1 B	12/06	Z A A	1/00
	13/00	5 6 5	C 2 3 C
			18/12
			12/06
			13/00
			5 6 5 D
			13/00
			審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7—199442

(22) 出願口 平成 7 年 (1995) 8 月 4 日

(71) 出願人	390002901 科学技術庁金属材料技術研究所長 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
(71) 出願人	000002255 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
(72) 発明者	熊倉 浩明 つくば市千現1丁目2番1号 科学技術庁 金属材料技術研究所内
(74) 代理人	弁理士 守谷 一雄
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 配向性基板を用いた酸化物超伝導膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 面内配向性に優れ、臨界電流密度の高い超伝導膜を製造する。

【解決手段】 金属材料に75%以上の圧下率で強圧延加工を施して再結晶化させ、強く3次的に方位配列した集合組織を有する銅等の金属基板上に、酸化物超伝導体の前駆体からなる有機酸塩又は有機金属化合物等を含む膜体を形成した後、この前駆体を10⁻¹atm以下の低酸素分圧下で熱分解させるか、あるいはこの金属基板上に金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成する構成元素を含む有機酸塩又は有機金属化合物等の膜体を形成した後、熱処理を施すことにより、集合組織の方位を引き継ぎ面内配向性に優れ、臨界電流密度の高い超伝導膜を容易に製造する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 面内配向性を有する金属基板上に酸化物超伝導膜を形成したことを特徴とする配向性基板を用いた酸化物超伝導膜。

【請求項 2】 面内配向性を有する金属基板は、強く 3 次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板からなることを特徴とする請求項 1 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜。

【請求項 3】 面内配向性を有する金属基板は、金属部材に 7 5 % 以上の圧下率で圧延加工を施した後、再結晶化させた金属基板である請求項 1 又は 2 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜。

【請求項 4】 金属部材に強圧延加工を施し、再結晶化させて強く 3 次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を製造した後、この金属基板上に酸化物超伝導体の前駆体からなる膜体を形成し、次いで熱処理を施して前記前駆体を熱分解させることにより前記金属基板上に酸化物超伝導膜を形成することを特徴とする配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【請求項 5】 酸化物超伝導体の前駆体は、酸化物超伝導体を構成する金属元素を含む有機酸塩又は有機金属化合物からなる請求項 4 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【請求項 6】 熱処理は、酸素分圧 $1.0 \times 10^{-1} \text{ atm}$ 以下の低酸素分圧下で施される請求項 4 又は 5 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【請求項 7】 金属部材に強圧延加工を施し、再結晶化させて強く 3 次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を製造した後、この金属基板上に金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成することにより前記金属基板上に酸化物超伝導膜を形成することを特徴とする配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【請求項 8】 金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成する構成元素を含む膜体は、有機酸塩又は有機金属化合物からなる請求項 7 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【請求項 9】 3 次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板は、金属部材に 7 5 % 以上の圧下率で圧延加工を施し、再結晶化させた金属基板よりなる請求項 4 又は 7 記載の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化物超伝導膜及びその製造方法に係り、特に配向性に優れた超伝導膜を有し、これにより臨界電流密度（以下「 J_c 」と称する）等の超伝導特性に優れた酸化物系の超伝導膜を容易に製造することの可能な配向性基板を用いた酸化物超伝導膜及びその製造方法の改良に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 酸化物系の高温超伝導体は、Nb-Ti 等の合金系あるいは Nb₃Sn 等の金属間化合物系の超伝導体に比較して、その臨界温度（ T_c ）が高く、液体窒素を越える T_c を有することにより実用材料として期待されている。実用化への解決すべき問題としては、超伝導特性の向上が必要であるが、特に酸化物超伝導膜の場合においては、以下に述べる理由により十分に高い J_c を有する膜体を得ることが必須の条件となる。

【0003】 即ち、酸化物系の高温超伝導体は層状結晶構造を有することが知られているが、このため結晶粒界が存在すると、そこでの超伝導電流の受渡しが阻害されて（弱結合の問題） J_c の値が著しく低下するという問題がある。実用化への用途を考えた場合、例えばバルク体、膜体や線材に対しては殆どの場合多結晶体のまま使用せざるを得ないので、上記の多結晶体における弱結合は大きな問題となり、特にその影響の大きいイットリウム系、即ち YBa₂Cu₃O_x 系（以下 Y 系と称する）の膜体の場合に深刻な問題を生ずる。

【0004】 以上のような酸化物超伝導体の多結晶体における弱結合の問題を解決するためには、結晶方位の配向性を高め、隣接する結晶粒間の方位のずれを小さくする必要がある。このような結晶方位の配向性を高める方法として、蒸着技術を用いる方法が知られている。蒸着技術を用いて酸化物超伝導体の多結晶体の薄膜を形成する場合、幸いなことに多くの場合、結晶の c 軸方向が膜面に垂直に配列した、いわゆる c 軸配向が得られることが知られている。

【0005】 例えば、Y 系、即ち Bi-Sr-Ca-Cu-O 系（以下、Bi 系と称する）超伝導体では、多結晶体を c 軸配向させることによってのみ上記の弱結合が大幅に改善され、高い J_c 値の超伝導体を得られている。この場合、Bi 系超伝導体では蒸着による他、溶融凝固法により形成した Bi₂Sr₂CaCu₂O_x（以下、Bi-2212 と称する）薄膜や、銀シース法により形成したテープ、即ち圧延加工後熱処理を施した Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x（以下、Bi-2223 と称する）銀被覆テープによっても、高い J_c 値の超伝導体を得られている。

【0006】 しかしながら、Y 系等の酸化物超伝導体では、超伝導体を構成する多結晶体がたとえ c 軸を共有しても c 面内での方位のずれ、即ち a、b 軸方向のずれが存在すると、依然として弱結合の問題を解決することができず、 J_c が低い値に止まる。このような材料に対しては、c 軸方向のみならず a、b 軸方向も配列した、即ち 3 次元的に方位を配列させた多結晶体を得ることが必要となる。

【0007】 勿論、3 次元的に方位が配列した多結晶体を得ることは、Y 系超伝導体のみならず Bi 系等の超伝導体においても高い J_c 値を得るために好ましいことは

いうまでもない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】 以上述べたように、酸化物超伝導体においては３次元的に方位配列した多結晶体を得ることがその超伝導特性の向上の観点から望まれているが、このような方法としてＹ系超伝導体に対して、以下のような方法が検討されている。

(イ) 単結晶基板上に蒸着により超伝導薄膜を形成する方法。

【０００９】

(ロ) ニッケル合金等の金属基板上に特殊な蒸着技術によって３次元配列したＹＳＺ（イットリウム安定化ジルコニア）バンプラー層を形成し、その上にＹ系の超伝導薄膜を形成することにより、バンプラー層の方位を超伝導薄膜が引き継ぎ面内配向させる方法。

しかしながら、上記の方法はそのスケールアップには未だ困難な課題を多く残している。即ち、上記いずれの方法でも厚膜を形成することが困難である上、(イ)の方法では単結晶基板を用いるため、長尺化に難点があり、また(ロ)の方法では３次元配列したバンプラー層の形成に特別な装置を必要とするため、同様に長尺化に難点がある上、その工程が複雑となる欠点を有する。

【００１０】

本発明は以上の難点を解決するためになされたもので、３次元的な配向性の良好な、従って優れた超伝導特性を有する酸化物超伝導膜及びその製造方法を提供することをその目的とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属基板上に酸化物超伝導膜を形成する際に、基板として面内配向性を有する金属基板を用いるものである。また、上記の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属材料に強圧延加工を施し、再結晶化させて強く３次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を製造した後、この金属基板上に酸化物超伝導体の前駆体を熱分解する膜体を形成し、次いで熱処理を施して前駆体を熱分解させることにより金属基板上に酸化物超伝導膜を製造することができる。

【００１２】

さらに、上記の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属材料に強圧延加工を施し、再結晶化させて強く３次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を製造した後、この金属基板上に金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成する構成元素を含む膜体を形成し、次いで熱処理を施すことによっても製造することができる。

【００１３】

【発明の実施の形態】 本発明の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属基板上に酸化物超伝導膜を形成する際に、基板として面内配向性を有する金属基板を用いるものであるが、このような基板として純金属基板の他、合金基板を用いることもできる。金属基板としては、強く

(3)

特開平 9 - 4 8 6 1 6

３次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を使用することが好ましい。このような金属基板は、金属材料に７５％以上の圧下率で圧延加工を施した後、再結晶化させることにより得られ、特に銅又は銅合金を基体とするチーゾが適している。圧下率が７５％未満の場合には、十分に発達した立法体集合組織が得られない場合があるためである。金属基板として銅を用いた場合、強加工後再結晶化させると、極めて強い（１００）〔００１〕が形成される。

【００１４】

上記の強く３次元的に方位配列した集合組織を有する金属基板を使用することにより、金属基板の方位をその上に形成された超伝導膜が引き継ぎ、面内配向させることができる。これによりＪ_c等の超伝導特性が向上する。また、上記の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属材料に強圧延加工を施して再結晶化させた金属基板上に酸化物超伝導体の前駆体を熱分解させることにより、金属基板上に酸化物超伝導膜を容易に製造することができる。このような金属基板は、強く３次元的に方位配列した集合組織を有するもので、この集合組織の方位を超伝導膜が引き継ぎ、面内配向させることができる。

【００１５】

酸化物超伝導体の前駆体としては、例えばＢ系やＹ系の酸化物超伝導体を構成する金属元素を含む有機酸塩又は有機金属化合物からなるものを用いることが好ましい。このような前駆体は、酸化物超伝導体を構成する金属元素を所定の比率で含有する物質により形成されるが、このような物質としては、オクタル酸、ネオデカン酸、ナフテン酸等の金属有機酸塩または金属アルコールキシド、金属アセチルアセトナート等の有機金属化合物を炭化水素系、エーテル系、アルコール系の有機溶剤や水等の単独または混合した溶媒に溶解した混合物が用いられる。

【００１６】

また、固相粉、共沈粉またはゾル粉末等の仮焼粉末をオレフィン系等の有機物バインダーに混合した混合物を用いることも可能である。前駆体を熱分解させるための熱処理は、酸素分圧１０^{-１}ａｔｍ以下の低酸素分圧下で施すことが好ましい。この理由は、酸素分圧が１０^{-１}ａｔｍを越えると反応が早すぎて良好な配向状態が得られないことによる。

【００１７】

さらに、上記の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜は、金属材料に強圧延加工を施して再結晶化させた金属基板上に金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成する構成元素を含む膜体を形成し、次いで熱処理を施すことによっても容易に製造することができる。この金属基板と反応して酸化物超伝導膜を形成する構成元素を含む膜体として、上記の有機酸塩又は有機金属化合物を用いることが好ましい。

【００１８】

この場合には、金属基板を形成する元素が酸化物超伝導膜の構成元素となるので、例えばＹ系の場

5

合に金属基板として銅を用い、膜体を形成する元素は Y と B a である。以上の配向性基板を用いた酸化物超伝導膜の製造方法においても、金属基板として、金属部材に 7 5 % 以上の圧下率で圧延加工を施し、再結晶化させた金属基板を用いることが好ましいことはいふまでもない。

【0019】

【実施例】以下本発明の実施例および比較例について説明する。

実施例 1

厚さ 2 mm × 幅 10 mm の断面積を有するテープ状の無酸素銅を減面率 10 % づつでアニールなしで圧延し、(220) に強配向した銅テープを製造した。このときの銅テープの全圧下率は 89 % であつた。

【0020】この銅テープを窒素中 650 °C でアニールし、(200) に強く配向した再結晶銅テープを得た。このようにして得た再結晶銅テープ上には、Y 及び B a の各オクタル酸塩を、その金属分が Y : B a = 1 : 2 のモル比を有するようにキシレン中に所定の濃度で溶解した混合溶液を塗布し、500 °C で仮焼後、酸素分圧 3 × 10⁻⁴ atm、750 °C の雰囲気下で 2 時間焼成して酸化物超伝導膜を形成した。

【0021】以上のようにして製造した酸化物超伝導膜の J c を液体窒素中で測定した結果、6 × 10⁴ A/cm² の値が得られた。また、酸化物超伝導膜の X 線回折の結果、面内配向が確認された。

実施例 2

銅テープの全圧下率を 75 % とした以外は実施例 1 と同様の方法により、酸化物超伝導膜を形成した。

【0022】以上のようにして製造した酸化物超伝導膜の J c を液体窒素中で測定した結果、4 × 10⁴ A/cm² の値が得られた。また、酸化物超伝導膜の X 線回折の結果、面内配向が確認された。

実施例 3

銅テープの全圧下率を 85 %、混合溶液中の Y、B a 及び C u モル比を Y : B a : C u = 1 : 2 : 3、とした以外は実施例 1 と同様の方法により、酸化物超伝導膜を形成した。

【0023】以上のようにして製造した酸化物超伝導膜の J c を液体窒素中で測定した結果、5 × 10⁴ A/cm² の値が得られた。また、酸化物超伝導膜の X 線回折の結果、面内配向が確認された。

フロントページの続き

(72) 発明者 戸叶 一正

つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 科学技術庁
金属材料研究所内

6

実施例 4

混合溶液中の Y、B a 及び C u モル比を Y : B a : C u = 1 : 2 : 3 とし、焼成条件を酸素分圧 1 atm、910 °C × 2 時間焼成とした以外は実施例 1 と同様の方法により、酸化物超伝導膜を形成した。

【0024】以上のようにして製造した酸化物超伝導膜の J c を液体窒素中で測定した結果、3 × 10⁴ A/cm² の値が得られた。また、酸化物超伝導膜の X 線回折の結果、面内配向が確認された。

比較例

厚さ 2 mm × 幅 10 mm の断面積を有するテープ状の無酸素銅を減面率 10 % づつでアニールなしで圧延して銅テープを製造した。このときの銅テープの全圧下率は 50 % であつた。

【0025】この銅テープを窒素中 650 °C でアニールして再結晶銅テープを得た。このようにして得た再結晶銅テープ上には、Y 及び B a の各オクタル酸塩を、その金属分が Y : B a = 1 : 2 のモル比を有するようにキシレン中に所定の濃度で溶解した混合溶液を塗布し、500 °C で仮焼後、酸素分圧 3 × 10⁻⁴ atm、750 °C の雰囲気下で 2 時間焼成して酸化物超伝導膜を形成した。

【0026】以上のようにして製造した酸化物超伝導膜の J c を液体窒素中で測定した結果、5 × 10² A/cm² の値が得られた。また、酸化物超伝導膜の X 線回折の結果、面内配向は確認できなかった。

【0027】

【発明の効果】以上のべたように、本発明によれば、面内配向性を有する金属基板上に酸化物超伝導膜を形成したことににより、配向性に優れた臨界電流密度等の超伝導特性に優れた酸化物系の超伝導膜を容易に製造することができる。また、このような金属基板は、金属材料に所定の圧下率で圧延加工を施した後、再結晶化させて強く 3 次的元的に方位配列した集合組織を得ることにより、容易に得られる。

【0028】本発明による配向性基板を用いた酸化物超伝導膜及びその製造方法は、特に Y 系の超伝導膜に適しており、この場合には高い臨界電流密度とともに液体窒素のような高温で他の酸化物超伝導体より遥かに優れた臨界境界を持つ。安価な液体窒素での超伝導応用を促進する大きな利点を有する。さらに、本発明は長尺テープや大面積の膜体に適する。

(72) 発明者 長谷川 隆代

川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号 昭和
電線電纜株式会社内

(5)

特開平 9 - 4 8 6 1 6

(72) 発明者

仲本 隆男

川崎市川崎区小田栄 2 丁目 1 番 1 号 昭和
電線電纜株式会社内